

Family list8 family members for: **JP2003012777**

Derived from 4 applications

1 White electroluminescent polymer**Inventor:** LEE JI HOON (KR); KANG IN NAM (KR) **Applicant:** SAMSUNG SDI CO LTD (KR)**EC:** H01L51/00M2B; C08G61/02; (+3)**IPC:** H01L51/50; C08G61/02; C08G61/12 (+8)**Publication info:** **GB0202559D D0** - 2002-03-20**GB2376469 A** - 2002-12-18**GB2376469 B** - 2005-01-12**2 WHITE ELECTROLUMINESCENT POLYMER COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME****Inventor:** LEE JI HOON; KANG IN NAM**Applicant:** SAMSUNG SDI CO LTD**EC:** H01L51/00M2B; C08G61/02; (+3)**IPC:** H01L51/50; C08G61/02; C08G61/12 (+10)**Publication info:** **JP3939579B2 B2** - 2007-07-04**JP2003012777 A** - 2003-01-15**3 WHITE ELECTROLUMINESCENT POLYMER AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE EMPLOYING THE POLYMER****Inventor:** KANG IN NAM (KR); LEE JI HUN (KR)**Applicant:** SAMSUNG SDI CO LTD (KR)**EC:** H01L51/00M2B; C08G61/02; (+3)**IPC:** H01L51/50; C08G61/02; C08G61/12 (+7)**Publication info:** **KR20020094735 A** - 2002-12-18**4 White electroluminescent polymer and organic electroluminescent device using the same****Inventor:** LEE JI HOON (KR); KANG IN NAM (KR)**Applicant:** SAMSUNG SDI CO LTD (US)**EC:** H01L51/00M2B; C08G61/02; (+3)**IPC:** H01L51/50; C08G61/02; C08G61/12 (+9)**Publication info:** **US6942931 B2** - 2005-09-13**US2003008175 A1** - 2003-01-09Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

WHITE ELECTROLUMINESCENT POLYMER COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

Patent number: JP2003012777

Publication date: 2003-01-15

Inventor: LEE JI HOON; KANG IN NAM

Applicant: SAMSUNG SDI CO LTD

Classification:

- international: *H01L51/50; C08G61/02; C08G61/12; C09K11/06; H01L51/00; H01L51/50; C08G61/00; C09K11/06; H01L51/00; (IPC1-7): C08G61/12; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22*

- european: H01L51/00M2B; C08G61/02; C08G61/12; C09K11/06; H01L51/00M2F

Application number: JP20020102675 20020404

Priority number(s): KR20010033140 20010613

Also published as:

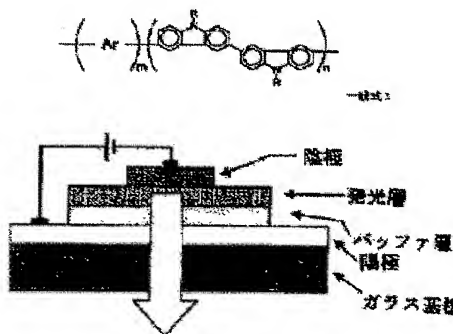


US6942931 (B2)
US2003008175 (A)
KR20020094735 (J)
GB2376469 (A)

Report a data error here

Abstract of JP2003012777

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a white electroluminescent polymer compound composed of a carbazole-based polymer compound having further excellent photoconductivity, photovoltaic property, photorefractivity and electric activity than those of a conventional dimer carbazole, and to provide an organic electroluminescent device using the polymer. **SOLUTION:** The white electroluminescent polymer compound comprises a 3,3'-bicarbazyl structure represented by formula (1) in the main chain. The organic electroluminescent device is obtained by using the electroluminescent polymer compound. The polymer compound overcomes the limit of an existing polymer blend-based resin by introducing an N,N'-substituted 3,3'-bicarbazole structure into a main chain containing the ring structure.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12777

(P 2 0 0 3 - 1 2 7 7 7 A)

(43) 公開日 平成15年 1 月15日 (2003.1.15)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|----------------------------|------|------------|------------|
| C08G 61/12 | | C08G 61/12 | 3K007 |
| C09K 11/06 | 680 | C09K 11/06 | 680 4J032 |
| | 690 | | 690 |
| H05B 33/14 | | H05B 33/14 | B |
| 33/22 | | 33/22 | A |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全19頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|-------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2002-102675 (P 2002-102675) | (71) 出願人 | 590002817 三星エスディアイ株式会社 大韓民國京畿道水原市八達區▲しん▼洞57 5番地 |
| (22) 出願日 | 平成14年 4 月 4 日 (2002. 4. 4) | (72) 発明者 | 李 志 勳 大韓民國大田市儒城區田民洞 世宗アパー ト101棟306号 |
| (31) 優先権主張番号 | 2 0 0 1 - 0 3 3 1 4 0 | (72) 発明者 | 姜 仁 男 大韓民國大田市儒城區田民洞 世宗アパー ト101棟607号 |
| (32) 優先日 | 平成13年 6 月13日 (2001. 6. 13) | (74) 代理人 | 100072349 弁理士 八田 幹雄 (外 4 名) |
| (33) 優先権主張国 | 韓国 (K R) | | |

最終頁に続く

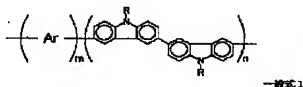
(54) 【発明の名称】 白色電界発光高分子化合物およびこれを用いた有機電界発光素子

(57) 【要約】

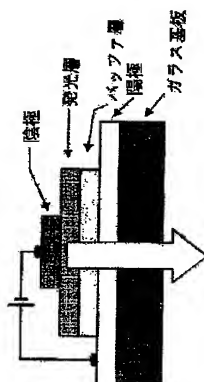
【課題】 従来の二量体カルバゾールよりさらに優れた光伝導性、光起電性、光屈折性、電気的活性を有するカルバゾール系高分子化合物からなる白色電界発光高分子化合物およびこれを用いた有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 一般式 1 :

【化 1】



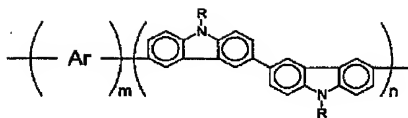
で示される、主鎖に 3, 3'-ビカルバゾール構造を含むことを特徴とする白色電界発光高分子化合物、およびこれを用いた有機電界発光素子である。当該高分子化合物は、環構造を含む主鎖に N, N' 位置が置換された 3, 3'-ビカルバゾール構造を導入することによって、既存のポリマーブレンド系樹脂の限界を克服したものである。



【特許請求の範囲】

【化1】

【請求項1】 一般式1：



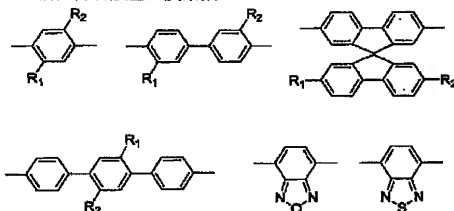
一般式1

(式中、Arは炭素数6～26の二価の芳香族基または炭素数4～14の二価の複素環基であり、前記芳香族基または複素環基は炭素数1～12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基、アルコキシ基またはアミノ基で一ヶ所以上置換されていてもよく、二ヶ所以上置換される場合は複数の置換基が連結していてもよく、Rは同一または異なっていてもよく水素原子、炭素数1～12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基、または、炭素数6～14の芳香族基であり、前記芳香族基は炭素数1～

12のアルキル基、アルコキシ基またはアミノ基で置換されていてもよく、mおよびnは、 $0.1 \leq m / (m+n) \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq n / (m+n) \leq 0.9$ を満たす値である。)で示される、3, 3'-ビカルバゾール構造を含む白色電界発光高分子化合物。

【請求項2】 前記一般式1のArは、一般式2および3：

【化2】

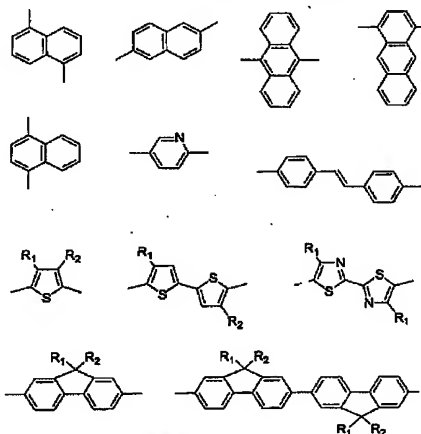


一般式2

(式中、R₁およびR₂はそれぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基またはアルコキシ基である。)、ならび

に、

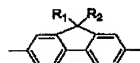
【化3】



一般式3

(式中、R₁およびR₂はそれぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基である。)からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1に記載の白色電界発光高分子化合物。

【化4】



【請求項3】 前記一般式1のArは、

50 であることを特徴とする、請求項2に記載の白色電界発

光高分子化合物。

【請求項4】 重量平均分子量が3,000~200,000であり、分子量分布が1.5~5であることを特徴とする、請求項1~3のいずれか一項に記載の白色電界発光高分子化合物。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか一項に記載の白色電界発光高分子化合物を発光層として導入した有機電界発光素子。

【請求項6】 陽極／発光層／陰極、陽極／バッファ層／発光層／陰極、陽極／バッファ層／正孔輸送層／発光層／陰極、陽極／バッファ層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極、および、陽極／バッファ層／正孔輸送層／発光層／正孔遮断層／陰極からなる群から選択される構造をもつことを特徴とする、請求項5に記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 前記バッファ層は、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、またはそれらの誘導体からなることを特徴とする、請求項6に記載の有機電界発光素子。

【請求項8】 前記正孔遮断層は、LiFまたはMgF₂からなることを特徴とする、請求項6または7に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、白色電界発光高分子化合物およびこれを用いた有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機素材を用いた電界発光現象は、1963年Pope等によって初めて発表され、続いて1987年にTang等 (Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 913) によって、アルミニウムキノリン錯体であるAlq₃ (トリス (8-キノリノレート) アルミニウム) というπ-共役構造の色素を用いて製作された緑色発光素子が発表されている。この緑色発光素子は、10V以下で、量子効率が1%、輝度が1000cd/m²の多層構造をもつ高輝度高効率発光素子である。このような発光素子が発表された後、さらに多くの研究が全世界で盛んに行われている。特に低分子有機材料は、適切な分子設計を達成しやすく、かつ合成経路が簡単であるため、可視光領域の三原色である赤色、緑色および青色の発光材料を多様に合成し得る長所がある。このような低分子材料を表示素子として適用することによって、現在、単純マトリックス方式のフルカラーディスプレイは約10インチ寸法の大きさが、そしてTFT (薄膜トランジスタ) 技術を採用したアクティブマトリックス方式のカラーディスプレイは約13インチ寸法までの大きさが可能である。

【0003】しかし、この時点で克服すべき最も大きな問題は、素子の発光効率および寿命と言える。各色の単

色素子における寿命の具体例を挙げると、出光興産株式会社製の青色素子が20,000時間、コダック社製の緑色素子が50,000時間、コダック社製の赤色が20,000時間であって、ある程度の長寿命が達成されている。しかしながらより優れたフルカラーディスプレイを実現するためには赤色や青色の発光効率をさらに改善する必要があるが、依然として多くの問題がある。

【0004】発光効率の改善においては、積層システムを利用することによって高効率、高輝度の発光特性を可能にすることができる。通常、積層システムとしては、バッファ層、正孔輸送層 (hole transporting layer; 以下、HTL)、電子輸送層 (electron transporting layer; 以下、ETL)、正孔遮断層 (hole blocking layer; 以下、HBL) などからなる積層構造が挙げられる。

【0005】一方、発光素子が高分子の場合は、低分子のものに比べて駆動電圧が2~3V程度低いため、スパインコーティングやロールコーティングにより、柔軟性を有する基板上面にも使用し得る長所がある。高分子からなる発光素子は、低分子系物質に比べてまったく遜色ない性能を発揮することができる。しかしながら、フルカラー方式に適用する場合、インクジェットプリントによって素子を塗り分けることができるという大きな利点を有するものの、量産化システムに適用できる条件が未だ備わっていないという欠点がある。また材料確保面においては、特に長寿命、高純度の青色発光材料が確保されなかったということが致命的な障害となっている。

【0006】一方、自動車用ドームライト、LCDのバックライト、またはカラーフィルタと併合したフルカラーディスプレイ開発において、高効率の白色発光素子の研究は重要な主題である。特に優れたフルカラー方式を実現するために、高分子電界発光素子における白色光とカラーフィルタの組合せが一つの重要な解決策と見なされている。一般的に、白色発光現象を誘導するための方法には大きく二つに分類される。第一の方法は、発光層に使用する主物質に発光色素をドーピングさせる方法である。この方法は、エネルギーバンドギャップの大きいホスト物質から相対的にエネルギーバンドギャップの小さいドーバントにエネルギーが伝達されるか、または、ドーバント部位にキャリアがトラップングされて発光が起こることによる方法であるが、前者の場合、エネルギー伝達が不完全であるためホスト物質やドーバントが各々発光してしまう。低分子系物質を積層してなる素子では最小3~4枚の層を使用して白色発光を実現しているが、高分子系物質を用いる場合、高分子マトリックスに色素 (マトリックスより長波長発光の高分子または低分子色素) を適量混合して使用するが、その最適な条件を見つけることが困難である。さらに高分子系物質を用いる場合における最も大きな問題点の一つは長時間駆動する際に生じる相分離によるデバイス特性の劣化と色相

の変化である。白色光において、色純度は最も重要な達成されるべき要素の一つであり、色純度の安定性は何よりも重要であると考えられている。従って、相分離の起こらない、つまり形態学的安定性を備えた高分子系物質が切実に要求されているのが実情である。第二の方法は、低分子系物質を積層してなる素子でのみ使用される方法であって、励起子再結合領域の空間的な位置、すなわちHTLとETLとの間に、特定のキャリア（正孔または電子）をブロッキングするための正孔遮断層を導入することによって、各層の発光を別々に放出させる、という方法である。しかしながら当該方法で純粋な白色発光を実現するには、使用されるドーパントの濃度や各層の厚さなどをよく考慮する必要があり、制御が困難である。

【0007】一般的に、有機材料を用いた電界発光素子において、駆動電圧を支配するのは正孔注入の容易度であり、発光効率は電子注入がどのくらい効率的であるかにかかっている。また通常、発光層への正孔注入は容易であるのに対し、電子注入は比較の難しい。しかも、電荷移動度においては正孔の移動度が電子の移動度に対して約数十倍も速いため、素子内の電荷キャリアは主に正孔となる。

【0008】通常の電界発光素子の発光は、陽極に正孔が、陰極には電子が注入され、これら正孔と電子とが発光層で出会い再結合することによって、一重項励起子を形成し、該一重項励起子が放射により減衰しながら物質のバンドギャップに該当する波長の光を放出することによる。またこの際、発光効率も決定される。つまり、注入された正孔と電子とのバランスが良い場合に最大の発光効率が実現できる。

【0009】従って、キャリアの輸送がほぼ同一に行われるためには、注入された正孔および電子の移動度、ならびに密度に対するバランスをとることが重要である。しかし、一般的には正孔の輸送が遥かに有利なので、キ

ャリア間の不均衡が生じ、効率を低下させる。これを補完するために、電子の移動度に優れた電子輸送層を導入した多層構造を有する素子が求められている。

【0010】一方、カルバゾールは、強い蛍光性と高い正孔輸送能を有するため、光伝導性、光起電性、光屈折性、電気的活性を有する材料として、これまで多用されている。特に有機EL分野で、正孔輸送能としてカルバゾール分子が分岐状に導入されたポリ（N-ビニルカルバゾール）（PVK）が今日広く使用されている。一方、このようなカルバゾールに比べて、二量体カルバゾール誘導体は、熱安定性及び電界化学的安定性がさらに向上され、かつ共役が広がった構造であるためにその酸化電位も低くなり、正孔輸送能または発光層材料として有用であるという長所がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】すなわち本発明の目的は、従来の二量体カルバゾールよりさらに優れた光伝導性、光起電性、光屈折性、電気的活性を有するカルバゾール系高分子化合物を開発することによって、優れた白色電界発光高分子化合物およびこれを用いた有機電界発光素子を提供することである。

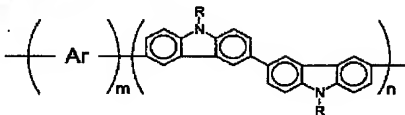
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、芳香族環や複素環などの環構造を含む主鎖に、N、N'位置が置換された3,3'-ビカルバゾール構造を導入することによって、真空伝導特性、HOMO/LUMOエネルギー準位、熱安定性、放出波長などの調節を可能にし、このような高分子化合物を用いてなる発光素子が色純度に優れた白色発光を実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち本発明は、一般式1：

【0014】

【化5】



一般式1

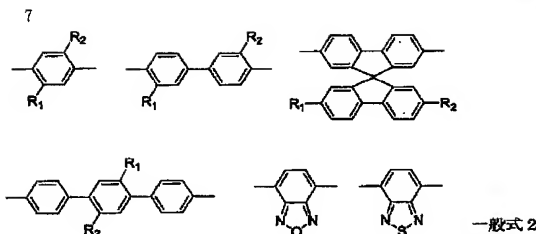
【0015】（式中、Arは炭素数6～26の二価の芳香族基または炭素数4～14の二価の複素環基であり、前記芳香族基または複素環基は炭素数1～12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基、アルコキシ基またはアミノ基で一つ以上置換されていてもよく、二ヶ所以上置換される場合は複数の置換基が連結していてもよく、Rは同一または異なっていてもよく水素原子、炭素数1～12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基、または、炭素数6～14の芳香族基であり、前記芳香族基は炭素数1～12のアルキル基、アルコキシ基または

アミノ基で置換されていてもよく、mおよびnは、 $0.1 \leq m / (m+n) \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq n / (m+n) \leq 0.9$ を満たす値である。）で示される、主鎖に3,3'-ビカルバゾール構造を含むことを特徴とする白色電界発光高分子化合物である。

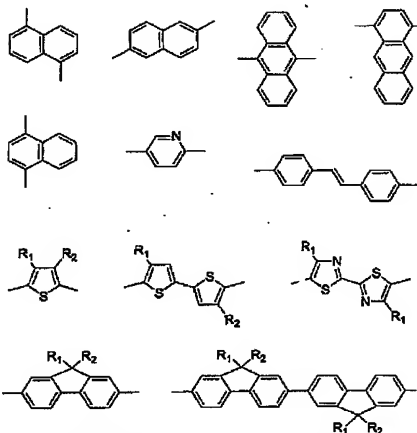
【0016】さらに本発明は、前記一般式1のArは、一般式2および3：

【0017】

【化6】



【0018】(式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立して炭素数 1～12 のアルキル基またはアルコキシ基である。)、ならびに、

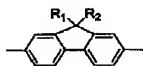


【0020】(式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立して炭素数 1～12 のアルキル基である)。からなる群から選択されることを特徴とする、前記白色電界発光高分子化合物である。

【0021】さらに本発明は、前記一般式 1 の Ar は、

【0022】

【化 8】



【0023】であることを特徴とする、前記白色電界発光高分子化合物である。

【0024】さらに本発明は、重量平均分子量が 3,000～200,000 であり、分子量分布が 1.5～5 であることを特徴とする、前記白色電界発光高分子化合物である。

【0025】さらに本発明は、前記白色電界発光高分子化合物を発光層として導入した有機電界発光素子である。

【0026】さらに本発明は、陽極／発光層／陰極、陽極／バッファ層／発光層／陰極、陽極／バッファ層／

30 正孔輸送層／発光層／陰極、陽極／バッファ層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極、および、陽極／バッファ層／正孔輸送層／発光層／正孔遮断層／陰極からなる群から選択される構造をもつことを特徴とする、前記有機電界発光素子である。

【0027】さらに本発明は、前記バッファ層は、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、またはそれらの誘導体からなることを特徴とする、前記有機電界発光素子である。

【0028】さらに本発明は、前記正孔遮断層は、LiF または MgF₂ からなることを特徴とする、前記有機電界発光素子である。

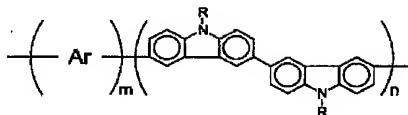
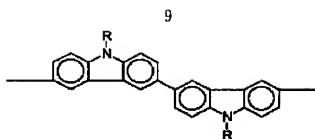
【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0030】本発明の白色電界発光高分子化合物は、有用な特性を持つカルバゾールの二量体からなる、N, N' 位置が置換された 3, 3'-ビカルバゾール構造：

【0031】

【化 9】



一般式1

【0034】で示される。また、本発明において「環構造を含む主鎖」とは、前記一般式1において、 $-(Ar)-$ のことである。

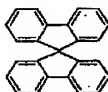
【0035】本発明の白色電界発光高分子化合物は、上記の3, 3'-ビカルバゾール構造を、環構造を含む主鎖に導入することによって、真空伝達特性、HOMO/LUMOエネルギー準位、熱安定性、放出波長などの調節を可能にしたものである。特に本発明の白色電界発光高分子化合物は、エキシマまたはエキシプレックスによって緑色領域において発光を誘導し、ポリマー主鎖自体の青色発光と合わせて白色発光を結果的に誘導することができる。またその色座標は、本発明の発光高分子化合物を構成するモノマーの種類、その相対的な比、およびビカルバゾール構造の窒素原子に結合する置換基(R)の種類によって調節可能である。

【0036】以下、前記一般式1で示される本発明の発光高分子化合物について詳述する。前記一般式1において、Arは、炭素数6~26の二価の芳香族基または炭素数4~14の二価の複素環基である。また本発明において当該芳香族基または複素環基は、単環の化合物から誘導されたものでもよいし、複数の環構造が縮合した縮合多環の化合物から誘導されたものでもよい。いずれの場合にしても、構造単位同士が重合される際に関与する炭素原子は特に限定されず、いずれの位置の炭素でも重合に関与し得る。

【0037】Arにおいて、前記炭素数6~26の二価の芳香族基とは、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、メシチレン、ナフタレン、インデン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、

【0038】

【化11】



【0039】などの芳香族化合物より誘導される二価の基である。該芳香族基は、炭素数1~12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基、アルコキシ基またはアミノ基で二ヶ所以上置換されていてもよく、二ヶ所以上置

【0032】を、環構造を含む主鎖に導入したことを特徴とするもので、その構造は一般式1:

【0033】

【化10】

換される場合は置換基同士が連結していてもよい。これら置換基の付加する位置はとくには限定されず、いずれの位置にも置換可能である。

【0040】Arにおいて、前記炭素数4~14の二価の複素環基とは、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子など1以上の炭素以外の原子(ヘテロ原子)が含まれる複素環式化合物から誘導される基であり、ヘテロ原子として好ましくは窒素原子または硫黄原子である。このような複素環基としては、フラン、チオフエン、ピロール、オキサゾール、チオラン、同一または異なっていてもよく、イミダゾール、ピラゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンなどの複素環化合物から誘導される二価の基が挙げられる。該複素環基は、炭素数1~12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基、アルコキシ基またはアミノ基で二ヶ所以上置換されていてもよく、二ヶ所以上置換される場合は置換基同士が連結していてもよい。これら置換基の付加する位置は特に限定されず、いずれの位置にも置換可能である。

【0041】Arにおける前記芳香族基および複素環基を置換し得る炭素数1~12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基としては、本発明の発光高分子化合物に要求される特性などに応じて適宜選択され、特に制限されるものではない。例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1,3-ジメチルブチル基、1-イソプロピルプロピル基、1,2-ジメチルブチル基、n-ヘプチル基、1,4-ジメチルペンチル基、2-メチル-1-イソプロピルプロピル基、1-エチル-3-メチルブチル基、n-オクチル基、シクロオクチル基、2-、3-メチルヘキシル基、2-、3-エチルヘキシル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基などが挙げられる。これらのうち、2-エチルヘキシル基、オクチル基が好ましい。

【0042】Arにおける前記芳香族および複素環基を

置換し得る炭素数1～12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、イソペントキシ基、ネオペントキシ基、1, 2-ジメチルプロポキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、1, 3-ジメチルブトキシ基、1-イソプロピルプロポキシ基、1, 2-ジメチルブトキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、1, 4-ジメチルペンチルオキシ基、2-メチル-1-イソプロピルプロポキシ基、1-エチル-3-メチルブトキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-, 3-メチルヘキシルオキシ基、2-, 3-エチルヘキシルオキシ基などが挙げられる。

【0043】Arにおける前記芳香族および複素環基を置換し得る炭素数1～12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアミノ基とは、本発明において一般式：R'NH-

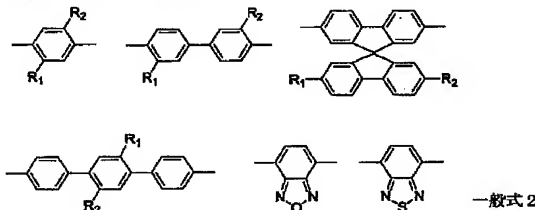
(R'は、水素原子、炭素数1～12の直鎖、分岐鎖または環状の炭化水素基である。)で示されるアミン化合物から誘導される基が選択可能である。例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチ

ルアミノ基、*n*-プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、*n*-ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、*sec*-ブチルアミノ基、*tert*-ブチルアミノ基、*n*-ペンチルアミノ基、イソペンチルアミノ基、ネオペンチルアミノ基、1, 2-ジメチルプロピルアミノ基、*n*-ヘキシルアミノ基、1, 3-ジメチルブチルアミノ基、1-イソプロピルプロピルアミノ基、1, 2-ジメチルブチルアミノ基、*n*-ヘプチルアミノ基、1, 4-ジメチルペンチルアミノ基、2-メチル-1-イソプロピルプロピルアミノ基、1-エチル-3-メチルブチルアミノ基、*n*-オクチルアミノ基、2-, 3-メチルヘキシルアミノ基などのアルキルアミノ基；フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基などのアリールアミノ基などが挙げられる。

【0044】以上述べたような、Arにおける二価の芳香族基および二価の複素環基として、以下の一般式2および3で示されるものが好ましい。

【0045】

【化12】

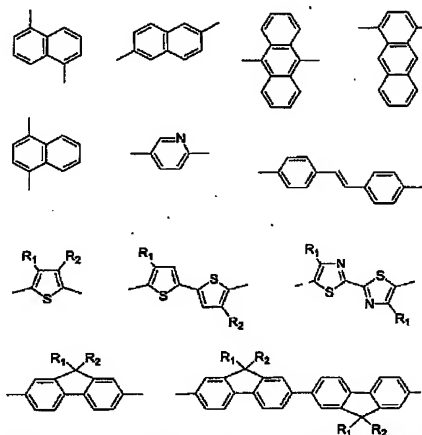


【0046】(式中、R₁およびR₂はそれぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基またはアルコキシ基である。)

30

【0047】

【化13】



【0048】前記一般式2において、R₁およびR₂における前記炭素数1～12のアルキル基またはアルコキシ

50

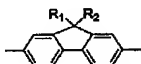
基は、直鎖、分岐鎖もしくは環状のいずれでもよく、上記 A r の説明において列挙したアルキル基またはアルコキシ基と同様である。

【0049】前記一般式 3 において、R₁ および R₂ における前記炭素数 1~12 のアルキル基は、直鎖、分岐鎖もしくは環状のいずれでもよく、上記 A r の説明において列挙したアルキル基またはアルコキシ基と同様である。なかでも好ましくはエチルヘキシル基、オクチル基である。

【0050】A r として、前記一般式 2 および 3 で示される構造を含むことによって、発光特性を向上させることができる。なかでも、

【0051】

【化 1.4】



【0052】で示される、9 位の炭素原子に置換基を有するアルキルフルオレンからなる二価の基が好ましい。このようなアルキルフルオレン構造を含むことによって、発光特性を向上させることに加え、9 位に様々な置換基を導入することができるために所望の特性を追加しやすい、という利点がある。例えば 9 位に置換基として可溶性部分を有する基を導入することによって、ポリマーの可溶性を増すことができる。該アルキルフルオレンからなる二価の基としてより具体的には、9, 9'-ジ(2-エチルヘキシル)プロモフルオレン、9, 9'-ジオクチルフルオレンなどの化合物から誘導される二価の基が好ましい。

【0053】前記一般式 1 において、3, 3'-ビカルバゾール構造における R は、同一または異なっていてもよく、水素原子、炭素数 1~12 の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基、または、炭素数 6~14 の芳香族基である。

【0054】R において、前記アルキル基としては、本発明の発光高分子化合物に要求される特性などに応じて適宜選択され、特に制限されるものではない。例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1, 3-ジメチルブチル基、1-イソプロピルプロピル基、1, 2-ジメチルブチル基、n-ヘプチル基、1, 4-ジメチルペンチル基、2-メチル-1-イソプロピルプロピル基、1-エチル-3-メチルブチル基、n-オクチル基、シクロオクチル基、2-, 3-メチルヘキシル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基などが挙げられる。これらのうち、エチル基が

好ましい。

【0055】R において、前記芳香族基は、本発明の発光高分子化合物に要求される特性などに応じて適宜選択され、特に制限されるものではない。例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフタレニル基、インデニル基、フルオレニル基、フェナレニル基、ビフェニル基、トリフェニル基、テトラフェニル基、アントラセニル基などが挙げられる。

【0056】R における前記芳香族基は、炭素数 1~12 のアルキル基、アルコキシ基またはアミノ基で置換されていてもよく、これら置換基であるアルキル基、アルコキシ基およびアミノ基は、前述の A r の説明で列挙されたものと同様のものが用いられる。このような基によって置換された芳香族基として好ましくは、3-メチルフェニル基である。

【0057】3, 3'-ビカルバゾール構造の N, N' 位置は、水素原子でも(すなわち置換されていなくても)よく、水素原子以外でも(すなわち置換されていても)良いが、優れた溶解度および熱的、電界的物性を実現するためには、適切な置換基によって置換し各種特性を調節することが好ましい。また、本発明の高分子化合物を構成する 3, 3'-ビカルバゾール構造は、一種類のみを用いてもよいし、複数の異なる 3, 3'-ビカルバゾール構造を用いても良い。

【0058】このような 3, 3'-ビカルバゾール構造としては、N, N'-ジエチル-3, 3'-ビカルバゾール、または、N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-3, 3'-ビカルバゾールから誘導される構造が挙げられ、これらは優れた光学的特性、電界発光特性を実現することができるため本発明において好ましく用いられる。

【0059】また前記一般式 1 において、m および n は、 $0.1 \leq m / (m+n) \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq n / (m+n) \leq 0.9$ を満たしていればよい。m および n が上記範囲を満たしていれば、上述した主鎖および 3, 3'-ビカルバゾール構造がそれぞれ適切に含まれるため、本発明の高分子化合物は所望の白色発光を実現することができる。

【0060】以上説明したような二価の芳香族基または二価の複素環基、および、3, 3'-ビカルバゾール構造を含む本発明の白色電界発光高分子化合物として具体的には、ポリ[9, 9'-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレニル-c-o-6, 6'-N, N'-ジエチル-3, 3'-ビカルバゾリル] (m:n=3:1)、ポリ[9, 9'-ジオクチルフルオレニル-c-o-6, 6'-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-3, 3'-ビカルバゾリル] (m:n=1:1) などが挙げられ、いずれも色純度に優れた白色発光を示すため好ましい。

【0061】本発明の白色電界発光高分子化合物は、従

来用いられてきた一般的な製造方法によって製造することが可能である。その一例を、図1を参照しながら説明する。図1は、主鎖として、第9位の炭素原子にアルキル基が置換されたアルキルフルオレンを用いた発光高分子化合物の製造方法を示す概略図である。

【0062】まず前記一般式1で示されるカルバゾール構造を構成するカルバゾール化合物を、酸化剤を用いて二量体にする。得られた二量体に臭素を反応させて、3, 6位に臭素原子が導入されたカルバゾール二量体（ピカルバゾール）を得る。この際、各段階とも定量的 10

【0063】一方、アルキルフルオレンモノマーは下記のような過程を経て合成される。まず、フルオレンの第9位の炭素原子にアルキル基を導入する。所望のアルキル基に対応する臭化アルキル化合物を、水酸化カリウムなどの塩基存在下、DMSOなどの溶媒中でフルオレンに反応させ、アルキルフルオレンを得る。アルキル基を2個導入する場合は、導入は一回の反応で行っても良いし、二段階の反応に分けて行っても良い。次に、得られたアルキルフルオレンに臭素を反応させて、2, 7位に 20 臭素原子が導入されたジプロモアルキルフルオレンモノマーを得る。

【0064】このよう方法で得られたピカルバゾールおよびジプロモアルキルフルオレンを、ニッケルやパラジウム等を含む金属触媒、例えばNi(COD)₂などを用いて、2, 2'-ジピリジル-1, 5-シクロオクタジエン、DMFまたはトルエン中で共重合して本発明の白色電界発光高分子化合物を製造する。

【0065】本発明の白色電界発光高分子化合物の重量平均分子量(MW)は、3,000~200,000であることが好ましい。前記重量平均分子量が3,000未満の場合、均一な薄膜を形成しにくく、形成された膜に多くのピンホールが形成される恐れがある。一方、上述したようなニッケルやパラジウム等を含む金属触媒を用いた共重合反応では重量平均分子量が200,000を超えることは通常なので、本発明において白色電界発光高分子化合物の重量平均分子量の上限を200,000としている。

【0066】さらに本発明の白色電界発光高分子化合物の分子量分布(MWD)は、1.5~5であることが好ましい。一般的に、分子量分布が広い発光素子用ポリマーは、分子量分布が狭いものに比べて、発光効率、特に寿命の面で劣ることが知られている。従って、本発明において白色電界発光高分子化合物の分子量分布は、できる限り狭いほうが好ましく、具体的には1.5~5であることが好ましい。

【0067】なお本発明において、上述した重量平均分子量および分子量分布は、標準物質としてポリスチレンを用いたゲル過クロマトグラフィーで測定された値を用いることとする。

【0068】次に、本発明の白色電界発光高分子化合物を発光層として導入した有機電界発光素子について説明する。

【0069】本発明の有機電界発光素子は、前記白色電界発光高分子化合物で発光層を形成してなるものである。本発明の有機電界発光素子は、陽極/発光層/陰極、陽極/バッファ層/発光層/陰極、陽極/バッファ層/正孔輸送層/発光層/陰極、陽極/バッファ層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、および、陽極/バッファ層/正孔輸送層/発光層/正孔遮断層/陰極からなる群から選択される構造をもつものが好ましく、使用目的や使用状況、所望の特性などに応じて適切な積層構造を選択することが好ましい。以下、各層について詳述する。

【0070】前記陽極としては、陽極として機能し得るもので発光素子に用いられ得るものであれば特に限定されないが、一般的にはITOが用いられる。前記陰極としては、陰極として機能し得るもので発光素子に用いられ得るものであれば特に限定されないが、一般的には 20 Mg、Li、Ca/Al電極が用いられる。

【0071】前記バッファ層とは、一般的に電極と発光層との密着性を向上したり、素子の輝度や寿命を向上したりするために設けられる層であり、導電性を有する物質であればいずれも使用可能である。例えば、銅フタロシアニン(CuPc)、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレンもしくはそれらの誘導体、またはそれらの共重合体など、導電性プラスチックがより好ましく、これらは一種でも、二種以上を用いてもよい。なかでも、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、特にポリチオフェンが高い導電性を有し、優れた輝度を実現できるため好ましい。なお、本発明においてポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレンはいずれも、アルキル基やヒドロキシアルキル基、水酸基、アミノメチル基などの反応性基で置換されたものも包含し、有機溶媒への溶解性など所望の特性に鑑みて適切なものを選択することが好ましい。

【0072】前記正孔輸送層とは、電極から発光層への正孔注入効率を高めるために設けられる層であり、正孔輸送能を有する物質であればいずれも正孔輸送層を形成し得る。そのような物質として具体的には、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリ(ピニルカルバゾール)、またはそれらの誘導体などが挙げられ、本発明において好ましく使用することができる。

【0073】前記正孔遮断層とは、励起子再結合領域において特定のキャリア(正孔または電子)をブロッキングするために設けられる層であり、キャリア(正孔または電子)ブロッッキング能を有する物質であればいずれも 50

正孔遮新層を形成し得る。そのような物質として具体的には、LiF、MgF₂などが挙げられ、本発明において好ましく使用することができる。

【0074】前記電子輸送層とは、電極から発光層への電子注入効率を高めるために設けられる層であり、電子輸送能を有する物質であればいずれも電子輸送層を形成し得る。そのような物質として具体的には、Alq₃、(トリス(8-キノリノレート)アルミニウム)、BeBq₃、(ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリネート)ベリリウム)、t-BuPBD(2-(4-ピ

フェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサチアゾール)、ベンゾキサゾール誘導体、芳香族イミン、ベンゾイミダゾール誘導体などが挙げられ、本発明において好ましく使用することができる。

【0075】本発明の有機電界発光素子は、従来用いられてきた一般的な製造方法によって製造することが可能である。その一例を説明する。

【0076】まず基板を準備する。基板はガラス基板、シリコン基板、サファイア基板、チタン酸ストロンチウム基板など一般的なものが使用される。次に該基板上にITO等をコーティングし、陽極を形成する。その上に、必要に応じて、バッファ層、正孔輸送層等を一般的技術によって形成する。一方、本発明の白色電界発光高分子化合物をトルエンなどの溶媒に溶解し、ポリマー溶液を調整する。上記で得られたガラス基板上に、該ポリマー溶液をコーティングする。コーティング方法は特に限定されないが、好ましくはスピンコーティング法である。該ポリマー溶液がコーティングされた基板をベーク処理し、溶媒を完全に揮発させ、発光層を得る。次に発光層が形成された基板に、必要に応じて、バッファ層、電子輸送層等を一般的技術によって形成する。続いて、Ca、Alなどの金属を真空蒸着することによって陰極を形成し、本発明の発光素子を完成する。

【0077】

【実施例】合成例1：N，N'-ジエチル-3，3'-ビカルバゾールの合成

250mlのシュレンク管に、N-エチルカルバゾール20g(99.35mmol)を入れ、約150mlのクロロホルムに溶解した後、約4.0eqのFeCl₃、64.46g(0.397mol)を100ml程度のクロロホルムに分散して得た溶液を、前記シュレンク管内に滴下した。この反応中、反応液はカルバゾール陽イオンラジカルの形成によって次第に暗緑色に変化した。24時間後、反応液を多量のメタノールに注いだ後、生成された固体をフィルタリングして、引き続き多量のメタノールと水で3回洗浄した。乾燥後、得られた反応生成物の収率は95%であった。その構造を図2に示すように¹H-NMRを通して確認した。

【0078】¹H-NMR(300MHz, CDC

l₃) : d 1.50 (t, 6H, 2-CH₃), 4.45 (quartet, 4H, 2-NCH₂), 7.26~8.5 (m, 14H, aromatic protons)。

【0079】合成例2：N，N'-ジエチル-6，6'-ジプロモ-3，3'-ビカルバゾールの合成

100mlのシュレンク管にN，N'-ジエチル-3，3'-ビカルバゾール4g(10mmol)を入れ、約50mlのクロロホルムに溶解した後、約3.0eqの臭素5.0g(31mmol)を10ml程度のクロロホルムに溶解して得た溶液を、前記シュレンク管内に滴下した。この際、温度は冷却槽を利用して0℃に保持した。この反応中、反応液は次第に暗緑色に変化した。約30~40分後、反応液を多量の水に注いだ後、1.0N酸化ナトリウム水溶液で数回洗浄した。クロロホルム層を分取し、これを再びメタノールに注いだ後、固体をフィルタリングし、引き続き多量のメタノールと水で数回洗浄した。乾燥後、得られた反応生成物の収率は90%であった。その構造を図3に示すように¹H-NMRを通して確認した。

【0080】¹H-NMR(300MHz, CDC l₃) : d 1.46 (t, 6H, 2-CH₃), 4.34 (quartet, 4H, 2NCH₂), 7.26~8.33 (m, 12H, aromatic protons)。

【0081】合成例3：N-(3-メチルフェニル)カルバゾールの合成

250mlのシュレンク管に、活性化Cu4.2g(65.8mmol, 1.1eq)、K₂CO₃12.4g(89.7mmol, 1.5eq)、カルバゾール10g(59.8mmol)、クラウンエーテルである18-crown-6 0.47g(3mol%)および3-ヨードトルエン13.7g(62.8mmol, 1.05eq)を、無水1,2-ジクロロベンゼン100mlに溶かした後、180℃で24時間反応させた。反応終了後、フィルタリングして未反応のCuおよび塩などを除去し、減圧蒸留して溶媒を除去した後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製した。反応生成物は無色液体で、収率は88.3%(15, 5g)であった。

【0082】¹H-NMR(300MHz, CDC l₃) : δ 8.17 (2H, d), 7.51-7.27 (10H, m), 2.51 (3H, s)。

【0083】合成例4：N，N'-ジ(3-メチルフェニル)-3，3'-ビカルバゾールの合成

500mlのフラスコに、N-(3-メチルフェニル)カルバゾール15g(51mmol)を入れ、200mlのCHCl₃で溶かした後、予め用意しておいた無水FeCl₃(33g, 4eq)/CHCl₃スラリーを徐々に添加し、常温で6時間反応させた。反応終了後、フィルタリングして固体を除去し、濾過液を濃縮しメタノ

ールで沈殿を形成した後、数回洗浄した。反応生成物は薄黄色の固体で、収率は 87 % (20 g) であった。

【0084】¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.50 (2H, m), 8.27 (2H, d), 7.81 (2H, d), 7.55-7.28 (16H, m), 2.53 (6H, s)。

【0085】合成例 5: N, N'-ジ (3-メチルフェニル) -6, 6'-ジヨード 3, 3'-ビカルバゾールの合成

500 ml フラスコに N, N'-ジ (3-メチルフェニル) -3, 3'-ビカルバゾール 5 g (8.54 mmol) を 300 ml の酢酸に溶かした後、ヨウ化カリウム 2.98 g (2.1 eq) とヨウ素酸カリウム 3.84 g (2.1 eq) を添加し、温度を 80 °C に昇温した。TLC で反応終結を確認した後、CHCl₃/NaOH (aq) 溶液を用いて抽出し、有機層を乾燥濃縮した後、メタノールで沈殿を形成し、得られた沈殿を数回洗浄した。反応生成物は薄黄色の固体で、収率は 80 % (5.7 g) であった。

【0086】¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.56 (2H, s), 8.39 (2H, s), 7.80 (2H, d), 7.77 (2H, d), 7.55-7.21 (12H, m), 2.51 (6H, s)。

【0087】合成例 6: 9, 9'-ジ (2-エチルヘキシル) -2, 7-ジプロモフルオレンの合成

2, 7-ジプロモフルオレン 25 g (77 mmol) および 2-エチルヘキシルブロミド 36 g (185 mmol) をトルエン 100 ml に溶かし、TBAB (テトラブチルアンモニウムブロミド) 1.25 g (3.85 mmol) を添加した。NaOH 31 g (770 mmol) を水 50 ml に溶かした水溶液を添加した後、2 日間還流した。反応終了後、水と CHCl₃ を用いて抽出し、有機層を MgSO₄ で乾燥した後濃縮し、シリカゲルカラム (ヘキサン溶出) を通過させ、蒸留過程を通じて反応せずに残っている 2-エチルヘキシルブロミドを除去し、36 g の反応生成物を得た。反応生成物の収率は 85 % であった。

【0088】¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.54 (m, 12H), 0.60-1.02 (m, 18H), 1.94 (d, 4H), 7.49 (m, 6H)。

【0089】合成例 7: 9, 9'-ジ (n-オクチル) -2, 7-ジプロモフルオレンの合成

2, 7-ジプロモフルオレン 25 g (77 mmol) と n-オクチルブロミド 36 g (185 mmol) をトルエン 100 ml に溶かし、TBAB 1.25 g (3.85 mmol) を添加した。NaOH 31 g (770 mmol) を水 50 ml に溶かした水溶液を添加した後、2 日間還流した。反応後水と CHCl₃ を用いて抽出

し、有機層を MgSO₄ で乾燥した後、濃縮し、シリカゲルカラム (ヘキサン溶出) を通過させ、蒸留過程を通じて反応せずに残っている n-オクチルブロミドを除去して 40 g の結果物を得た。収率は 95 % で、その構造を図 2 に示すように ¹H-NMR で確認した。

【0090】¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.65 (broad s, 4H), 0.87 (m, 6H), 1.21 (m, 20H), 1.93 (m, 4H), 7.48 (m, 4H), 7.54 (m, 2H)

実施例 1: ポリ [9, 9'-ジ (2-エチルヘキシル) -2, 7-フルオレニル-co-6, 6'-N, N'-ジエチル-3, 3'-ビカルバゾリル] (m:n=3:1) の合成

9, 9'-ジ (2-エチルヘキシル) -2, 7-ジプロモフルオレン 0.374 g (0.683 mmol) と N, N'-ジエチル-6, 6'-ジプロモ-3, 3'-ビカルバゾール 0.125 g (0.228 mmol) を、5 ml のトルエンに添加し、モノマー溶液を得た。このモノマー溶液を、50 ml シュレンク管中で窒素ガスにより脱気し、窒素雰囲気下で保存した。一方で、触媒として Ni(COD)₂ 0.44 g (1.7 eq)、1, 4-シクロオクタジエン (COD) 0.17 g (1.7 eq)、および、ピピリジル 0.25 g (1.7 eq) を他の 50 ml シュレンク管に添加し、これを反応器とした。続いて、反応器に、窒素ガスで脱気したトルエン 5 ml と、DMF 5 ml とをさらに加え、80 °C で 30 分攪拌した。保存してあった上記モノマー溶液をトルエン 5 ml で洗浄した後に上記反応器に添加し、80 °C で 7 時間重合させた。重合終了後、反応液に、2-プロモフルオレン (10 eq) をトルエン 10 ml に溶解した溶液を添加し、24 時間反応させた。反応終了後、反応液を、塩酸:アセトン:メタノール=1:1:1 の溶液 300 ml に添加して未反応触媒を除去し、フィルタリングし、沈殿を得た。得られた沈殿をクロホルムに溶解し、セライトで再びフィルタリングして残存する触媒を除去し、濃縮して、メタノールを添加することによって再び沈殿を得た。この沈殿をソックスレー抽出器で 24 時間洗浄し反応生成物を得た。その構造を図 4 に示すように ¹H-NMR を通して確認した。収率: 70 %、分子重: Mn=3, 100, Mw=5, 700, MWD=1.84。

【0091】実施例 2: ポリ [9, 9'-ジオクチル-2, 7-フルオレニル-co-6, 6'-N, N'-ジ (3-メチルフェニル) -3, 3'-ビカルバゾリル] (m:n=1:1) の合成

9, 9'-ジオクチル-2, 7-ジプロモフルオレン 0.250 g (0.455 mmol) と N, N'-ジ (3-メチルフェニル) -6, 6'-ジヨード-3, 3'-ビカルバゾール 0.348 g (0.455 mmol)

を、5mlのトルエンに添加し、モノマー溶液を得た。このモノマー溶液を、50mlシュレンク管中で窒素ガスにより脱気し、窒素雰囲気下で保存した。一方で、触媒としてNi(COD), 0.44g(1.7eq)、1,4-シクロオクタジエン(COD) 0.17g(1.7eq)、および、ビピリジル0.25g(1.7eq)を他の50mlシュレンク管に添加し、これを反応器とした。続いて、反応器に、窒素ガスで脱気したトルエン5mlと、DMF 5mlとをさらに加え、80℃で30分攪拌した。保存してあった上記モノマー溶液をトルエン5mlで洗浄した後に上記反応器に添加し、80℃で72時間重合させた。重合終了後、2-プロピルフルオレン(10eq)をトルエン10mlに溶解して反応溶液に添加し、24時間反応させた。反応終了後、反応液を、塩酸:アセトン:メタノール=1:1:1の溶液300mlに添加して未反応触媒を除去し、フィルタリングした、沈殿を得た。得られた沈殿をクロロホルムに溶解し、セライトで再びフィルタリングし触媒残量を除去し、濃縮して、メタノールを添加することによって再び沈殿を得た。この沈殿をソクスレー抽出器で24時間洗浄し反応生成物を得た。得られた反応生成物の構造を、BOMEM-100FT-IR分光計で確認した。結果を図5に示す。収率:65%、分子量: $M_n=8,000$, $M_w=11,000$, $MWD=1.38$ 。

【0092】試験:光学的特性評価

実施例1および2で製造された発光高分子化合物をクロロベンゼンに溶かし、石英上にスピコーティングして高分子薄膜を形成した後、可視・紫外分光分析(UV)、フォトミネセンサ(PL)、電界発光(EL)を分光蛍光計を用いて測定し、得られたそれぞれのスペクトルを図6および7に示す。実施例1の高分子化合物は、図6に示すように、最大UV吸収ピークは357nmであり、励起波長を357nmとして測定したPLスペクトルにおけるPL最大ピークは416nmであった。実施例2の高分子化合物は、図7に示すように、最大UV吸収ピークは312nmであり、励起波長を312nmとして測定したPLスペクトルにおけるPL最大ピークは436nmであった。

【0093】実施例3:電界発光素子の製作

実施例1および実施例2で製造された発光高分子化合物を用いて電界発光素子を製作した。その構造を図8に示す。まず、陽極としてITOをガラス基板上にコーティングした透明電極基板を厳密に洗浄した後、ITOを所望の形態に感光性樹脂とエッチング液を用いてパターニングし、再び厳密に洗浄した。その上にバッファ層としてチオフェン系導電性高分子(PEDOT)(Batron P4083, バイエル社製)を約500~1100Åの厚さにコーティングした後、180℃で約1時間バークした。クロロベンゼンまたはトルエンに実施例1

または2で得られた発光高分子化合物をそれぞれ溶解し、2種類の高分子溶液を得た。該高分子溶液を、0.2μmフィルタでフィルタリングしてスピコーティングし、バーク処理した後に、真空オーブン中で溶媒を完全に除去し、発光層を形成した。この際、発光層厚さは高分子溶液の濃度とスピ速度を調節することによって調節された。形成された発光層厚さは約50~100nm程度であった。次に前記発光層上に、陰極としてCa/Al電極を、真空蒸着機を用いて真空度を 4×10^{-6} torr以下に保持しながら蒸着して形成し、2種類のITO/PEDOT/発光層/Ca/Al構造の単層型電界発光素子を完成した。蒸着膜の厚さおよび膜の成長速度はクリスタルセンサを用いて調節した。発光面積は4mm²であり、駆動電圧は直流電圧であって、順方向バイアス電圧を使用した。

【0094】試験:電界発光素子の特性評価

実施例3で製作された電界発光素子の電界発光特性を評価した。その結果を図9~12に示す。図9は、当該素子の電圧に対する電流密度曲線を示すグラフである。図10は、当該素子の電圧に対する輝度曲線を示すグラフである。図11は、当該素子の電流密度に対する輝度曲線を示すグラフである。図12は、当該素子のCIE 1931色座標を示すグラフである。

【0095】実施例3で製造されたITO/PEDOT/発光層/Ca/Al構造の単層型電界発光素子はいずれも典型的な整流ダイオードの特性を表した。発光層が実施例1の発光高分子化合物からなる発光素子の場合、図9に示されるように、駆動電圧約9.0Vで発光し始めた。なお当該素子の最大輝度は、図10に示されるように、 3250 cd/m^2 であり、最大発光効率 0.35 cd/A であった。発光層が実施例2の発光高分子化合物からなる発光素子の場合、図9に示されるように、駆動電圧9.7Vで発光し始めた。当該素子の最大輝度は、図10に示されるように、 6500 cd/m^2 であり、最大発光効率は 0.06 cd/A であった。なお発光効率は、計算式:発光効率 $= (\pi \times L) / (J \times V)$ (式中、Lは輝度、Jは電流密度、Vは電圧である。)を用いて計算された。

【0096】これら2種類の素子の電流密度に対する輝度曲線は図11に示されるとおりである。また、これら2種類の素子の1931CIE色座標は、図12に示されるように、実施例1の高分子の場合、 1000 cd/m^2 で(0.321, 0.338)であり、実施例2の高分子の場合、 6500 cd/m^2 で(0.331, 0.399)であった。これら2種類の素子の電界発光スペクトルは、図6および7に示すように、380~700nm以上の全可視光領域で発光、すなわち白色発光することが分かった。またこれら2種類の電界発光素子は、数回繰り返し駆動した後に初期の電圧-電流密度特性をそのまま保持する安定性を実現することができた。

【0097】

【発明の効果】本発明の白色電界発光高分子化合物は、環構造を含む主鎖にN、N'位置が置換された3,3'-ビカルバゾール構造を導入することによって、真空伝達特性、HOMO/LUMOエネルギー準位、熱安定性、放出波長などの調節を可能にしたものである。本発明の発光高分子化合物は、このような構造を有することによって、光伝導性、光起電性、光屈折性、電気的活性を有し、かつ、既存のポリマーブレンド系樹脂が原因で生じる相分離によるデバイス特性の劣化やカラーの変化問題を解決し、色純度に優れた白色発光素子を実現するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の白色電界発光高分子化合物の合成過程を示す概略図である。

【図2】 本発明の合成例7で製造された9,9'-ジ(n-オクチル)-2,7-ジプロモフルオレンの¹H-NMRスペクトルを示すグラフである。

【図3】 本発明の合成例2で製造されたN,N'-ジエチル-6,6'-ジプロモ-3,3'-ビカルバゾールの¹H-NMRスペクトルを示すグラフである。

【図4】 実施例1で製造された白色電界発光高分子化

合物の¹H-NMRスペクトルを示すグラフである。

【図5】 実施例2で製造された白色電界発光高分子化合物のFT-IRスペクトルを示すグラフである。

【図6】 実施例1で製造された白色電界発光高分子化合物の、可視・紫外分光分析(UV)、フォトルミネセンス(PL)、電界発光(EL)のスペクトルを表すグラフである。

【図7】 実施例2で製造された白色電界発光高分子化合物の、可視・紫外分光分析(UV)、フォトルミネセンス(PL)、電界発光(EL)のスペクトルを表すグラフである。

【図8】 実施例3で製作された発光素子の断面図である。

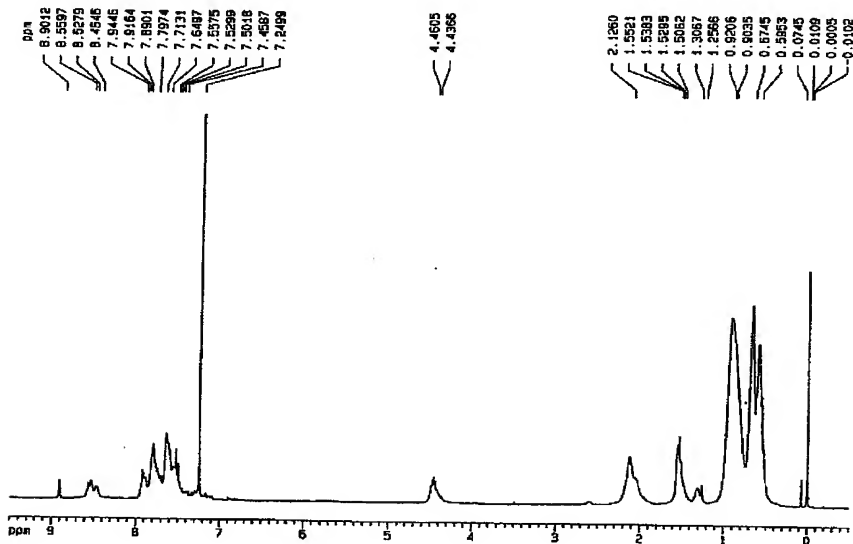
【図9】 実施例3で製造された素子を用いて測定された、電圧に対する電流密度曲線を示すグラフである。

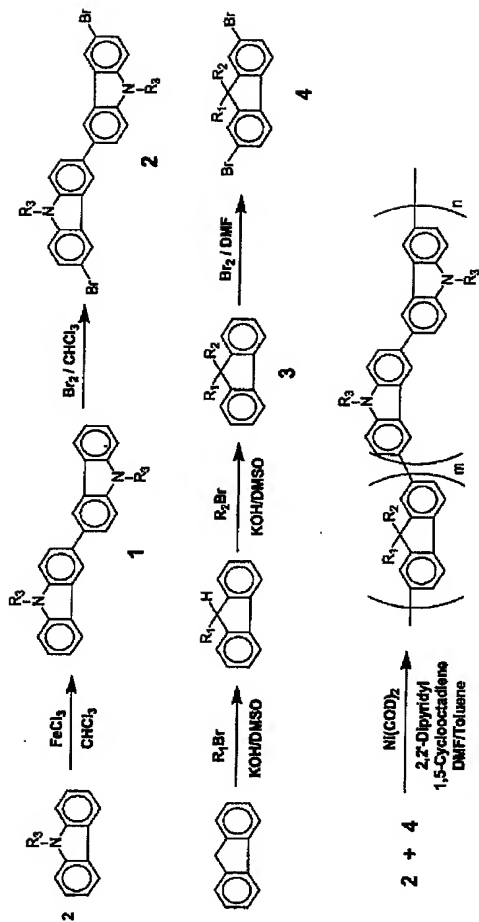
【図10】 実施例3で製造された素子を用いて測定された、電圧に対する輝度曲線を示すグラフである。

【図11】 実施例3で製造された素子を用いて測定された、電流密度に対する輝度曲線を示すグラフである。

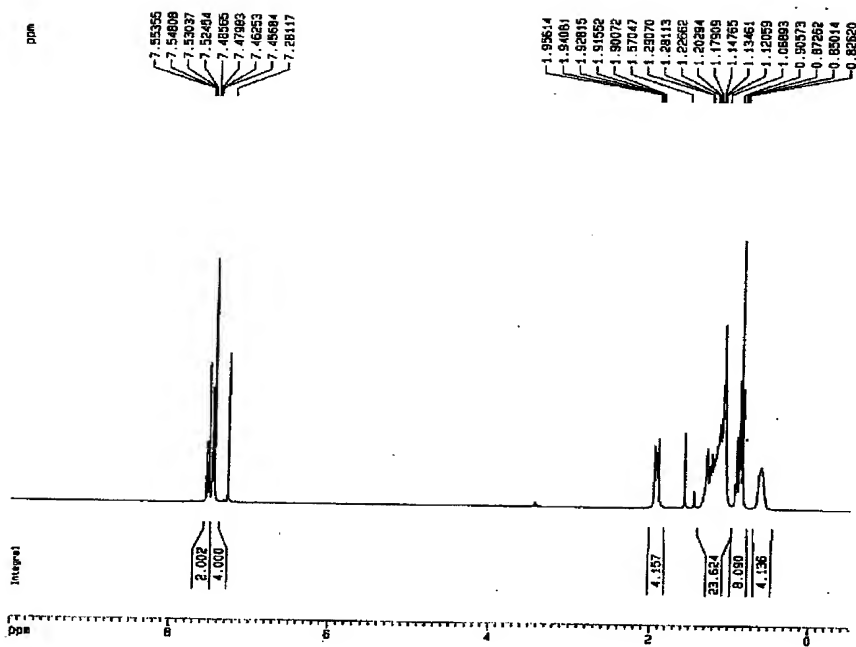
【図12】 実施例3で製造された素子のCIE 1931色座標を示すグラフである。

【図4】

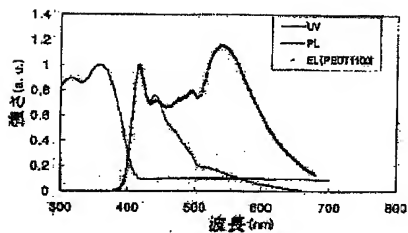




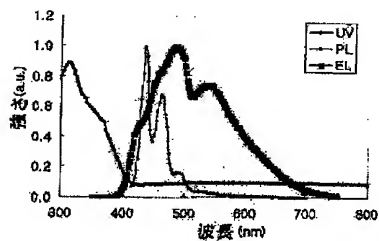
【図2】



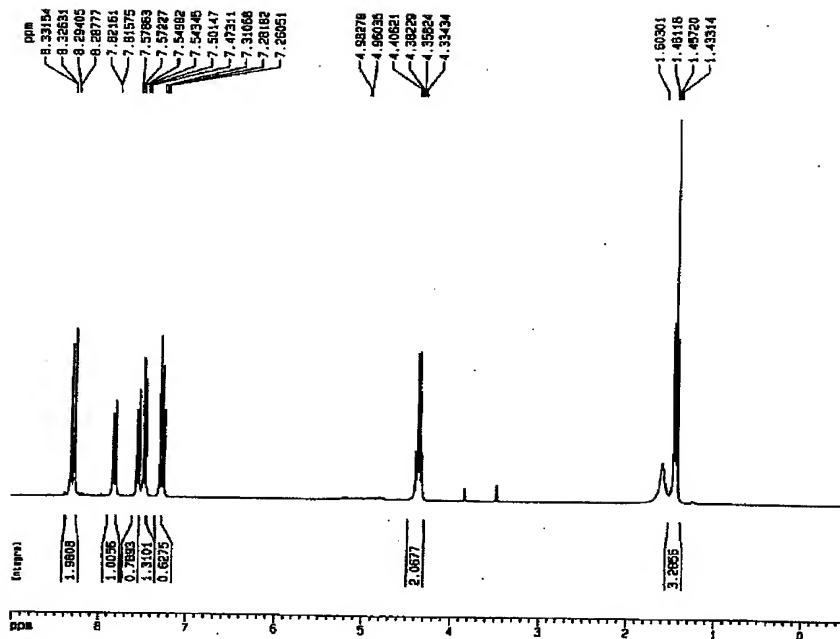
【図6】



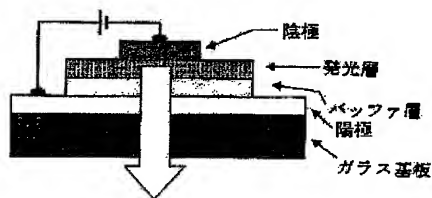
【図7】



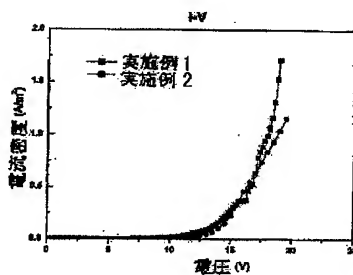
【図3】



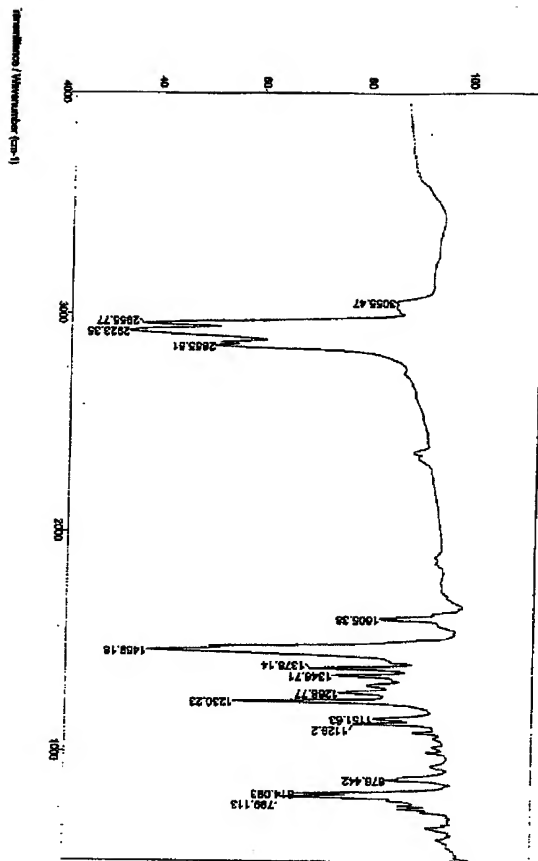
【図8】



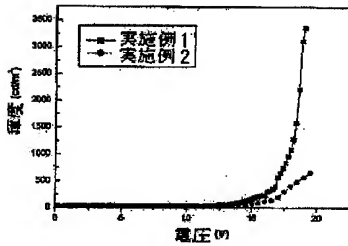
【図9】



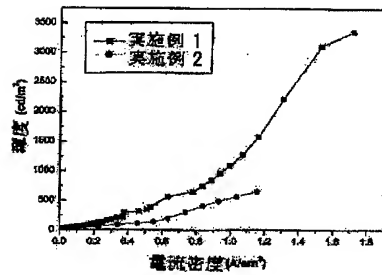
【図5】



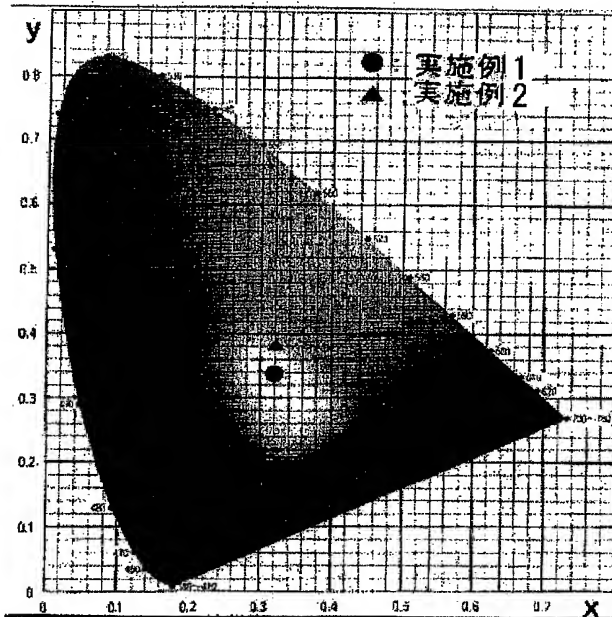
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H05B 33/22

識別記号

F I

H05B 33/22

テマコード (参考)

D

F ターム (参考) 3K007 AB11 CB04 DB03
 4J032 BA12 BA13 BA15 BA25 BB05
 BB06 BB09 CG01